

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339327

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 297/06	M R G	7142-4 J		
4/622	M F H	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数13(全 16 頁)

(21)出願番号	特願平5-30022	(71)出願人	590000433 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア ム・マイン(番地無し)
(22)出願日	平成5年(1993)2月19日	(72)発明者	ミヒアエル・ヨーアヒム・ブレクナー ドイツ連邦共和国デー6000フランクフル ト・アム・マイン、ガイゼンハイマーシュ トラッセ90
(31)優先権主張番号	P 4 2 0 5 4 1 6 : 8	(72)発明者	フランク・オーザン ドイツ連邦共和国デー6233ケルクハイム ／タウヌス、ハテルスハイマーシュトラ ッセ27-29
(32)優先日	1992年2月22日	(74)代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シクロオレフィンブロック共重合体およびそれらの製造方法

(57)【要約】

【目的】 特にフェースプロモーターとして有用なシクロオレフィンブロックコポリマーの提供。

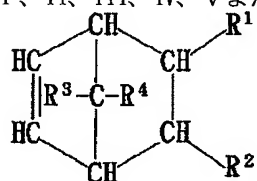
【構成】 2以下になるポリマーブロックの分子量分布 $M_w/M_n$ において、モノマー／コモノマー比が少なくとも10%だけ変化するかまたは追加の重合可能なモノマーがモノマー中へ計量供給されるような方法で一度またはそれ以上の回数で反応条件を変えることによる、好ましくは、ノルボルネンのような多環式オレフィンとエチレンのような非環式オレフィンとを共重合させることからなるシクロオレフィンブロックコポリマーを得る方法。

## 【特許請求の範囲】

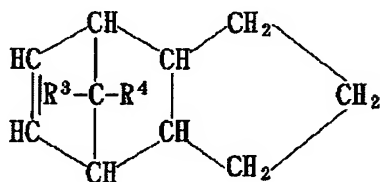
【請求項1】 使用されたモノマーの全量に関して、  
0.1～95重量%の次の式I、II、III、IV、Vまたは

VI:

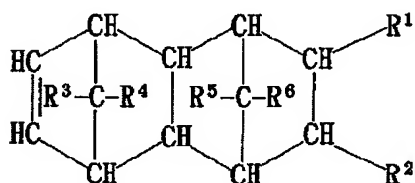
【化1】



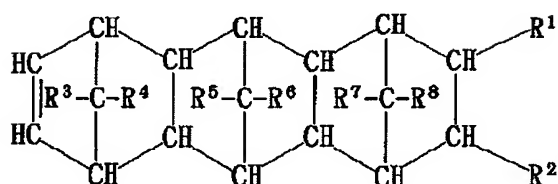
(I)



(II)

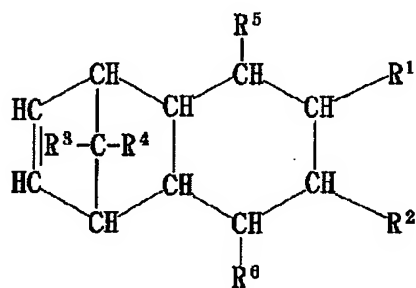


(III)

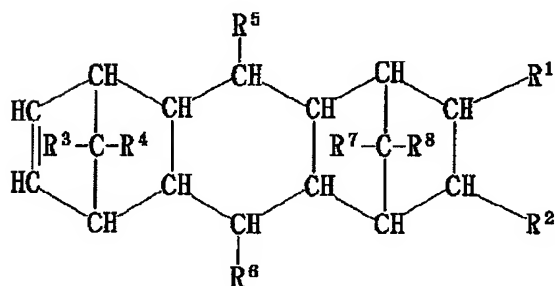


(IV)

【化2】



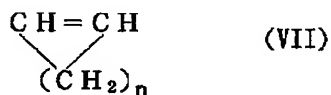
(V)



(VI)

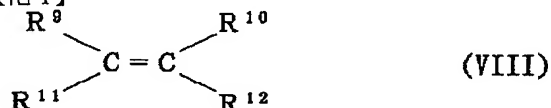
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、同一または異なり、水素原子または $C_1 \sim C_8$ アルキル基である。そしてこれらのさまざまな式における同一の基について異なった意味を有することが可能であるものとする。)の少なくとも1種類のモノマー、使用されたモノマーの全量に関して、0~95重量%の次の式VI I:

【化3】

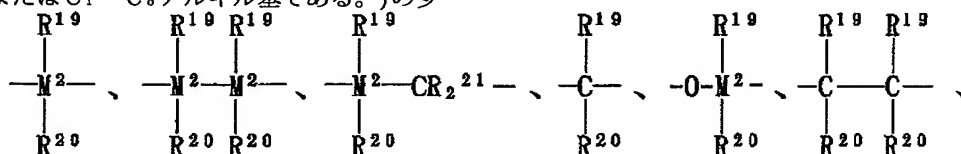


(式中、 $n$ は2~10の数である。)のシクロオレフィン、および使用されたモノマーの全量に関して、0~99重量%の次の式VIII:

【化4】



(式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は同一または異なり、水素原子または $C_1 \sim C_8$ アルキル基である。)の少

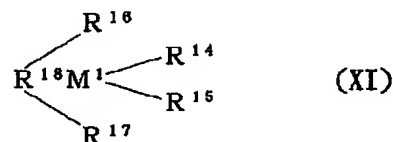


$=BR^{19}$ 、 $=AIR^{19}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{19}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{19}$ 、または $=P(O)R^{19}$  (ここで $R^{19}$ 、 $R^{20}$ および $R^{21}$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 \sim C_{40}$ アルアルケニル基または $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール基であるか、または $R^{19}$ と $R^{20}$ 、または $R^{19}$ と $R^{21}$ は各々の場合においてそれらを結合する原子と環を形成する)であり、そして $M^2$ はケイ素、ゲルマニウムまたはスズである。)のメタロセンから成る触媒の存在において重合させ、そして、各々の場合において、ポリマーブロック形成に関して常に、2以下の分子量分布 $M_w/M_n$ において、反応条件をモノマー/コモノマー比が少なくとも10%だけ変化するかまたは式I~VIIIの追加の重合可能なモノマーをモノマーまたは複数のモノマー中へ計量して導入するような方法で一度またはそれ以上の回数で変える、シクロオレフィンブロックコポリマーの製造方法。

【請求項2】 式Iまたは式IIIの化合物と式VIIIの化合物がブロック共重合される請求項1に記載の方法。

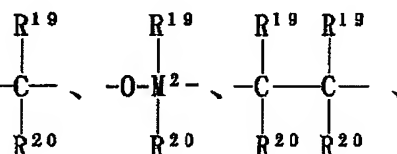
なくとも1種類の非環式オレフィンを、温度 $-78 \sim 150^\circ\text{C}$ および圧力0.01~64バールで、共触媒および次の式XI:

【化5】



(式中、 $M^1$ はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウムまたはタンタルであり、 $R^{14}$ と $R^{15}$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{10}$ アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール基または $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニル基であり、 $R^{16}$ および $R^{17}$ は単核または多核の炭化水素基であって、中心原子 $M^1$ とサンドイッチ構造を形成することができるものであり、 $R^{18}$ は次の式:

【化6】



【請求項3】 使用される式Iの化合物がノルボルネンである請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 使用される式IIIの化合物がテトラシクロドデセンである請求項1~3のうちの1項またはそれ以上に記載の方法。

【請求項5】 使用される式VIIIの化合物がエチレンまたはプロピレンである請求項1~4のうちの1項またはそれ以上に記載の方法。

【請求項6】 ノルボルネン/エチレンブロックコポリマーが生成される請求項1~5のうちの1項またはそれ以上に記載の方法。

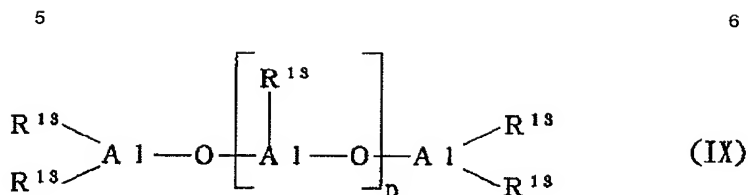
【請求項7】 反応媒体のモノマー組成が、少なくとも1重合段階の間に連続的に変化させられる請求項1~6のうちの1項またはそれ以上に記載の方法。

【請求項8】 モノマーが第1重合段階で使用される請求項1に記載の方法。

【請求項9】 第1重合段階で使用されるモノマーが式I~VIIの化合物である請求項8に記載の方法。

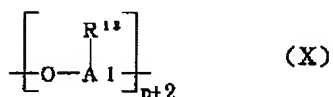
【請求項10】 使用される共触媒が、直鎖型に関しては次の式(IX):

【化7】



のものであり、および／または環式型に関しては次の式 (X) :

【化 8】



のものであるアルミノキサンである (式 (IX) および (X) において、基  $\text{R}^{13}$  は同一または異なり、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  アルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$  アリール基、ベンジルまたは水素であり、 $p$  は 2 ～ 50 の整数である) 請求項 1 ～ 9 のうちの 1 項またはそれ以上に記載の方法。

【請求項 11】 請求項 1 ～ 10 のうちの 1 項またはそれ以上に記載のように製造しうるシクロオレフィンブロックコポリマー。

【請求項 12】 フェーズプロモーターとしての請求項 11 に記載のシクロオレフィンブロックコポリマーの使用。

【請求項 13】 シクロオレフィンコポリマーとのポリマーブレンド中の混合成分として請求項 11 に記載のシクロオレフィンブロックコポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主として高分子鎖が少なくとも 2 種類の化学的に相違するブロックで作り上げられており、そしてシクロオレフィンが開環することなく重合されるシクロオレフィンブロックコポリマーの製造方法に関する。一つのブロックから次のブロックへの転移は中間ブロックを経由することができ、その特徴は、前記中間ブロックにおいて一つのブロックの化学構造から次のブロックの化学構造へ向かって化学構造の連続的な、漸進的な変化があることである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 既知の方法 (例えば、ヨーロッパ特許公開第 407 870 号公報参照) によって製造することができるシクロオレフィンコポリマーは、ランダムまたはおそらくは交互に繰返される鎖構造を有する。しかしながら、これらのコポリマーは、主として多くの成形物の製造に適しているものの、概して、例えば  $\leq 8\%$  の破断時伸びで表される低い強度度を有するもので、それゆえにこの点で改善に価するものがある。

【0003】 高い耐熱変形性を有するシクロオレフィンコポリマーもまた比較的高い溶融粘度を有する。

【0004】 1-オレフィンに基づくブロックコポリマーは、国際特許 WO 91/12285 号公報に記載されている。

【0005】 ポリマー強度度を向上する一つの方法は、対応するポリマーといわゆる柔軟性のある相の明白に低いガラス転移温度を有するポリマーとを混合することである。柔軟性のある成分の含量のために、この型の混合物をまた原則的に低い溶融粘度を有する。

【0006】 非常に異なるガラス転移温度を有するシクロオレフィンコポリマーの混合物は、互いに相溶し得ないことが大変しばしば見出されている。非相溶性は、概して、貧弱な機械的性質を伴うもので、注意を払わなければ良好な相結合が生じない。

【0007】 相結合を向上する普通の方法は、高分子フェーズプロモーターを混合することであり、その特徴は促進剤の鎖が第 1 の相および第 2 の相の両方に物理的または化学的に固着することである (ゴム硬化プラスチック、化学の進歩シリーズ (Rubber Toughened Plastics, Advances in Chemistry Series, Washington DC, 222, 1989; pp. 3-64, 参照)。

【0008】 本発明の目的は、従って異なるガラス転移温度のシクロオレフィンコポリマーのためのフェーズプロモーター (phase promoter) およびその製造方法を発見することである。

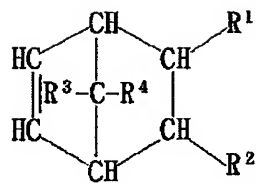
【0009】

【課題を解決するための手段】 驚くべきことに、重合がメタロセン触媒を使用する触媒作用に基づく特定の方法で行われるとき、生成されるポリマーはフェーズプロモーターとして非常に適していて、さまざまな場合に異なるシクロオレフィンコポリマーの混和性を促進させるものであることが発見された。これに関連して混和性は、完成されたポリマー混合物が単一のガラス転移温度を有するかまたは混合物のガラス転移温度は純粋な成分のガラス転移温度よりも相互に接近していることを意味する。

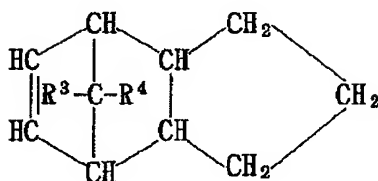
【0010】 速度論的研究は、本発明によって製造されたポリマー物質はシクロオレフィンブロックコポリマーであることを示した。

【0011】 従って本発明は、使用されたモノマーの全量に関して、0.1 ～ 95 重量%の次の式 I、II、III、IV、V または VI :

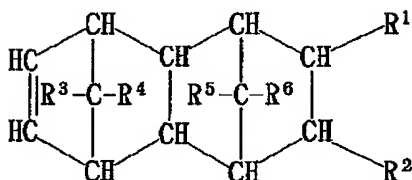
【化 9】



(I)

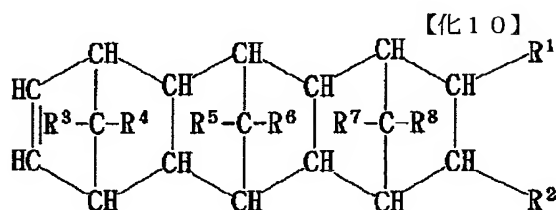


(II)

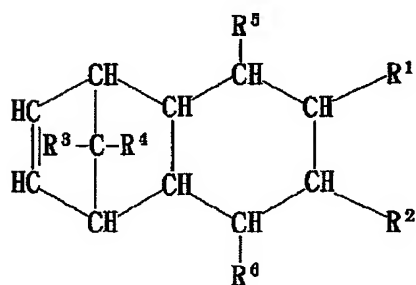


(III)

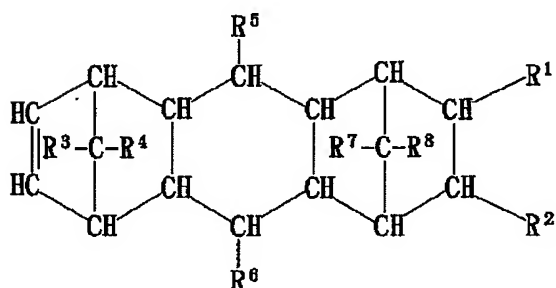
【0012】



(IV)



(V)

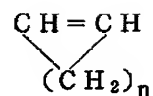


(VI)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、同一または異なり、水素原子または $C_1 \sim C_8$ アルキル基である。そしてそれらのさまざまな式における同一の基について異なった意味を有することが可能であるものとする。) の少なくとも1種類のモノマー、使用されたモノマーの全量に関して、0~95重量%の次の式VI

I:

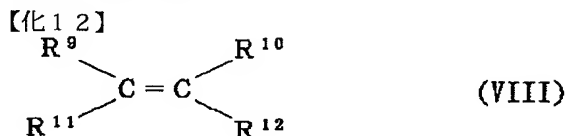
【化11】



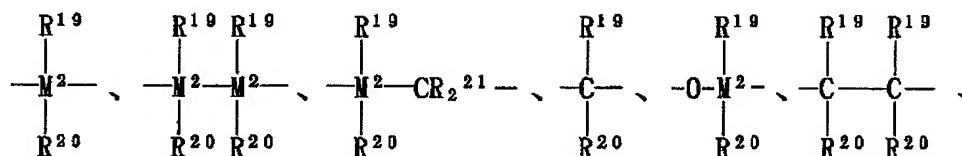
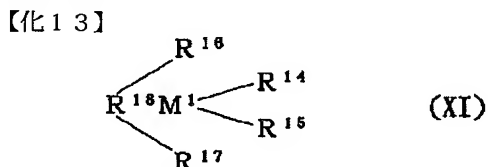
(VII)

(式中、 $n$ は2~10の数である。) のシクロオレフィ

ン、および使用されたモノマーの全量に関して、0～99重量%の次の式VIII:



(式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は同一または異なり、水素原子または  $C_1 \sim C_8$  アルキル基である。) の少なくとも1種類の非環式オレフィンを、温度  $-78 \sim 150^\circ\text{C}$  および圧力  $0.01 \sim 64$  バールで、共触媒および次の式XI:



$=BR^{19}$ 、 $=AIR^{19}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{19}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{19}$ 、または $=P(O)R^{19}$  (ここで $R^{19}$ 、 $R^{20}$  および  $R^{21}$  は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$  フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$  アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$  アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$  アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$  アリールアルキル基、 $C_8 \sim C_{40}$  アルアルケニル基または  $C_7 \sim C_{40}$  アルキルアリール基であるか、または  $R^{19}$  と  $R^{20}$ 、または  $R^{19}$  と  $R^{21}$  は各々の場合においてそれらを結合する原子と環を形成する) であり、そして  $M^2$  はケイ素、ゲルマニウムまたはスズである。) のメタロセンから成る触媒の存在において重合させ、そして、各々の場合において、ポリマーブロック形成に関して常に、2以下の分子量分布  $M_w/M_n$  において、反応条件をモノマー/コモノマー比が少なくとも10%だけ変化するか、または式I～VIIIの追加の重合可能なモノマーをモノマーまたは複数のモノマー中へ計量して導入するような方法で変える、シクロオレフィンブロックコポリマーの製造方法に関する。

【0013】重合は、それが行われるパラメーターまたはモノマー組成の変化の数に依存するような方法で行われ、2段または多段重合が起こり、また第1の重合段階において式I～VIIIのモノマーのうちの1種類のホモポリマー配列を重合することができる。

【0014】アルキルは直鎖または分枝アルキルである。

【0015】本発明の目的のために、単環式オレフィン

(式中、 $M^1$  はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウムまたはタンタルであり、 $R^{14}$  と  $R^{15}$  は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$  アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{10}$  アリール基、 $C_6 \sim C_{10}$  アリーロキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$  アルケニル基、 $C_7 \sim C_{10}$  アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{40}$  アルキルアリール基または  $C_8 \sim C_{40}$  アリールアルケニル基であり、 $R^{16}$  および  $R^{17}$  は単核または多核の炭化水素基であって、中心原子  $M^1$  とサンドイッチ構造を形成することができるものであり、 $R^{18}$  は次の式:

【化14】

VIIは置換 (例えば、アルキルまたはアリール基によって) することができる。

【0016】本発明によって製造されるシクロオレフィンブロックコポリマーは新規であり、また本発明の主題である。

【0017】式I～VIIIの純粋なモノマー、好ましくは式I～VIIの、特に式I～IIIのモノマー、またはモノマー混合物は第1重合段階にて使用される。その後のすべての重合段階においては、モノマー混合物だけが使用される。

【0018】重合に使用されるモノマー混合物は、1種類またはそれ以上の、特に式IまたはIIIのシクロオレフィンと1種類またはそれ以上の非環式オレフィンVIIIとの混合物、または全くシクロオレフィンのみの混合物である。モノマー混合物は都合良くは2種類のモノマーから成り、または好ましくは式IまたはIIIの多環式オレフィンと式VIIIの非環式オレフィンから成る。

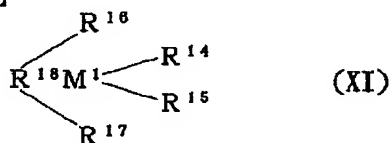
【0019】式IまたはIIIは特にそれぞれノルボルネンまたはテトラシクロドデカンを表わし、これらは ( $C_1 \sim C_6$ ) アルキルにより置換することができる。式VIIIは好ましくは1-オレフィン、特にエチレンまたはプロピレンを表わす。

【0020】本発明によるシクロオレフィンブロックコポリマーとしては、特に、ノルボルネン/エチレンブロックコポリマーおよびテトラシクロドデカン/エチレンブロックコポリマーを挙げることができ、その中ではコポリマーとノルボルネン (ノルボルネン/エチレンプロ

ックコポリマーの場合には) またはテトラシクロドデカン (テトラシクロドデカン/エチレンブロックコポリマーの場合には) で作り上げられる各ポリマー配列または各ポリマーブロックは、また少なくとも一つの重合段階において導入されるものである。特に好ましいノルボルネン/エチレンブロックコポリマーは、異なる組成のノルボルネン/エチレンコポリマー配列で作上げられ、すなわちそれらは各々ノルボルネン/エチレンコポリマーであるブロック (ポリマー配列) で構成される。

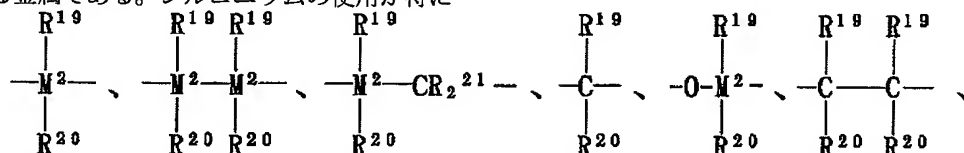
【0021】本発明による方法に使用される触媒は、共触媒と次の式XI:

【化15】



のメタロセン (遷移金属成分) の少なくとも1種類から成る。

【0022】式XIにおいて、 $\text{M}^1$  はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウムおよびタンタル、好ましくはジルコニウムおよびハフニウムより成る群から選ばれる金属である。ジルコニウムの使用が特に



$=\text{BR}^{19}$ 、 $=\text{AlR}^{19}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{19}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{19}$ 、または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{19}$  (ここで $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ および $\text{R}^{21}$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  フルオロアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  アリール基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  アルコキシ基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$  アルケニル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$  アリールアルキル基、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{40}$  アリールアルケニル基または $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$  アルキルアリール基であり、または $\text{R}^{19}$ と $\text{R}^{20}$ 、または $\text{R}^{19}$ と $\text{R}^{21}$ はそれらを結合する原子と一緒に各場合において環を形成する) である。

【0026】 $\text{M}^2$  はケイ素、ゲルマニウムまたはスズ、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。

【0027】本発明によって使用されるメタロセンの製造は知られている (Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63~67、ヨーロッパ特許公開第320762号公報、同第336128号公報、同第336127号公報、同第387690号公報および同第387691号公報参照)。

【0028】好ましく使用されるメタロセンは:

rac-ジメチルシリルービス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルービス (1

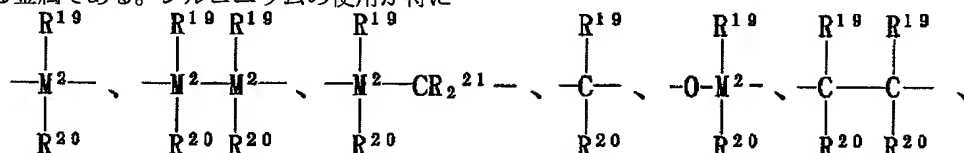
好ましい。

【0023】 $\text{R}^{14}$ と $\text{R}^{15}$ は同一または異なり、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  アルキル基、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  アルコキシ基、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  アルコキシ基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  アリール基、好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$  アリール基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  アリーロキシ基、好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$  アリーロキシ基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$  アルケニル基、好ましくは $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  アルケニル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$  アリールアルキル基、好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$  アリールアルキル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$  アルキルアリール基、好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$  アルキルアリール基、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{40}$  アリールアルケニル基、好ましくは $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$  アリールアルケニル基、またはハロゲン原子、好ましくは塩素である。

【0024】 $\text{R}^{16}$ と $\text{R}^{17}$ は同一または異なり単核または多核の炭化水素基であり、それらは中心原子 $\text{M}^1$ とサンドイッチ構造を形成することができる。 $\text{R}^{16}$ および $\text{R}^{17}$ は好ましくはインデニル、フルオレニルまたはシクロペンタジエニルである。これらの基は、特に ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ) アルキルにより一置換または多置換することができる。

【0025】 $\text{R}^{18}$ は、基 $\text{R}^{16}$ および $\text{R}^{17}$ を結合する一員または多員架橋であり、好ましくは次の式:

【化16】

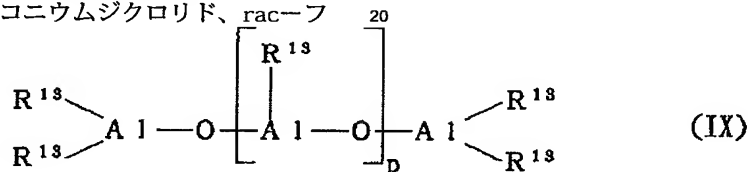


ーインデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリルービス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルビニルシリルービス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、1-シラシクロブチルービス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリルービス (1-インデニル) ハフニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリルービス (1-インデニル) ハフニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリルービス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-1,2-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルー (9-フルオレニル) - (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリルー (9-フルオレニル) - (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン- (9-フルオレニル) - シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、イソプロピレン- (9-フルオレニル) - シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン- (9-フルオレニル) - シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、イソプロピレン- (9-フルオレニル) - (1-(3-イソプロピル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピレン- (9-

フルオレニル) (1-(3-メチル)シクロペンタジエニル) - ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン - (9-フルオレニル) (1-(3-メチル)シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルメチレン - (9-フルオレニル) (1-(3-メチル)シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル - (9-フルオレニル) (1-(3-メチル)シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリル - (9-フルオレニル) (1-(3-メチル)シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン - (9-フルオレニル) (1-(3-tert.-ブチル)シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピレン - (9-フルオレニル) (1-(3-tert.-ブチル)シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドおよび類縁ハフノセンである。

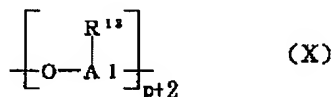
【0029】特に好ましいメタロセンは：

rac-ジメチルシリル - ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリル - ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-フ



および／または環式型に関して次の式(X)：

【化18】



のアルミノキサンであり、ただし式(IX)および(X)において、基 $R^{13}$ は同一または異なり、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、ベンジルまたは水素であり、 $p$ は2～50、好ましくは10～35の整数である。

【0031】基 $R^{13}$ は、好ましくは同一であって、メチル、イソブチル、フェニルまたはベンジル、特に好ましくはメチルである。

【0032】基 $R^{13}$ は異なるならば、それらは好ましくはメチルと水素または代替的にメチルとイソブチルであり、水素またはイソブチル含量は、好ましくは0.01～40% (基 $R^{13}$ の数である) である。

【0033】アルミノキサンは、既知の方法によりさまざまなやり方で製造することができる。その方法の一つは、例えば、アルミニウム炭化水素化合物および／またはヒドリドアルミニウム炭化水素化合物と水 (気体状、固体、液体または結合された一例えば結晶水のような) とを不活性溶媒 (例えば、トルエンのような) 中で反応させることである。異なるアルキル基 $R^{13}$ を含有するアルミノキサンを製造するためには、2個の異なるトリア

エニルビニルシリル - ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリル - ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン - 1,2 - (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル - (9-フルオレニル) - (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリル - (9-フルオレニル) - (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン - (9-フルオレニル) - シクロペンタジエニル - ジルコニウムジクロリド、イソプロピレン - (9-フルオレニル) - シクロペンタジエニル - ジルコニウムジクロリド、または

フェニルメチルメチレン - (9-フルオレニル) - シクロペンタジエニル - ジルコニウムジクロリドおよび類縁ハフノセンである。

【0030】本発明によって使用される共触媒は、好ましくは、直鎖型に関して次の式(IX)：

【化17】

ルキルアルミニウム ( $AlR_3 + AlR'_3$ ) を所望の組成に従って水と反応させる (S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429およびヨーロッパ特許公開第302 424号公報参照)。

【0034】アルミノキサンの正確な構造は不明である。

【0035】製造の様式に関係なく、遊離形または付加体の形にある、未反応アルミニウム出発化合物のさまざまな含有がすべてのアルミノキサン溶液によく知られている。

【0036】重合反応に使用される前に、式(IX)および／または(X)のアルミノキサンによってメタロセンを予備活性化することができる。重合活性は、この手段によって明白に増大させられる。

【0037】遷移金属化合物の予備活性化は、溶液中で行われる。好ましくは、メタロセンは不活性炭化水素中のアルミノキサンの溶液に溶解される。適当な不活性炭化水素は、脂肪族または芳香族炭化水素である。トルエンが好ましく使用される。溶液中のアルミノキサンの濃度は、全溶液に関して各場合に、約1重量%～飽和限界、好ましくは5～30重量%の範囲内にある。メタロセンは同濃度で使用することができるが、好ましくはアルミノキサンのモル当り $10^{-4} \sim 1$ モルの量で使用される。予備活性化時間は5分～60時間、好ましくは5～60分である。予備活性化は温度 $-78 \sim 100^\circ C$ 、好



ましくは0〜70℃で行われる。

【0038】メタロセン自身はまた重合または支持体上に適用またはプレポリマー（例えば、メタロセン接触予備重合に基づく）中に封入することもできる。重合に使用されるオレフィン（またはその1種類）は、好ましくは予備重合に使用される。

【0039】適当な支持体は、例えば、シリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサンまたは他の無機支持体材料である。微細に分割された形のポリオレフィン粉体もまた適当な支持体材料である。

【0040】本発明によれば、式 $R_xNH_{4-x}BR'_4$ 、 $R_xPH_{4-x}BR'_4$ 、 $R_3CBR'_4$ または $BR'_3$ の化合物は、アルミノキサンの代わりにまたはこれに加えて適当な共触媒として使用することができる。これらの式においてxは1〜4の数、好ましくは3であり、基Rは同一または異なるが、好ましくは同一であって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、あるいは2個の基Rはそれらを結合する原子と一緒に環を形成し、基R'は同一または異なるが、好ましくは同一であって、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、アルキル、ハロアルキルまたはフッ素により置換することができる。

【0041】特に、Rはエチル、プロピル、ブチルまたはフェニルであって、R'はフェニル、ペンタフルオロフェニル、3,5-ビストリフルオロメチルフェニル、メシチル、キシリルまたはトリルである（ヨーロッパ特許公開第277033号公報、同第277004号公報および同第426638号公報参照）。

【0042】上述の共触媒が使用されたとき、実際の（活性な）重合触媒は、メタロセンと前記の化合物の一種類との反応生成物から成る。この反応生成物は、それゆえ好ましくは、適当な溶媒を使用する別個の工程で重合反応器の外で先ず生成される。

【0043】原則的に、そのルイス酸性度に基づいて、中性のメタロセンをカチオンに転換させて、後者（不安定な配位）を安定化させることができる化合物は、どれも本発明に係る適当な共触媒である。その上、共触媒またはそれから生成されたアニオンは、生成されたメタロセンカチオンと如何なるそれ以上の反応を始めるべきではない（ヨーロッパ特許公開第427697号公報参照）。

【0044】アルキルアルミニウム、例えば $AlMe_3$ または $AlEt_3$ を使用する精製は、オレフィン中に存在する触媒毒を除去するために好都合である。この精製は、重合系自身中で、またはそれが重合系に添加され次いで再び分離される前にオレフィンがAl化合物と接触させて行うことができる。

【0045】少量の溶媒が反応混合物に添加されるとき、使用される溶媒は、例えば脂肪族または脂環式炭化水素（例えばシクロヘキサン、デカリン）、ガソリン留分または水素添加されたディーゼル油留分またはトルエ

ンのような、慣例的な不活性溶媒である。

【0046】重合は、希薄溶液（<80容積%シクロオレフィン）中で、濃厚溶液（>80容積%シクロオレフィン）中でまたは液体非希釈シクロオレフィンモノマー中で直接起こる。

【0047】触媒の活性度並びに特定のポリマーブロックの所望の分子量および所望の分子量分布の如何に応じて、温度および反応時間はそれに応じて調和されなければならない。モノマーの濃度および溶媒の性質も、特にこれらのパラメーターはモノマーの導入の相対的速度を本質的に決定し、従ってポリマーのガラス転移温度および耐熱変形性に対し決定的であるので、考慮に入れなければならない。

【0048】−78〜150℃、好ましくは−78〜80℃、特に好ましくは20〜80℃の範囲内に選ばれる重合温度が低ければ低いほど、特定のポリマーブロックに対する実質的には同じ範囲の分子量分布 $M_w/M_n$ に対する重合時間は長くなり得る。

【0049】反応条件の突然の変化が、生成するポリマーブロックの分子量分布 $M_w/M_n$ が1である時に起こるならば、この重合段階で生成されたポリマーブロックのすべては触媒活性鎖末端（すなわち、鎖はいわゆるライブポリマー鎖である）を有し、従って追加のブロックが重合条件を変えることによってこれらの鎖末端上に重合することができる確実に想定することができる。この極端な場合にはカップリングは100%である。重合段階で生成されたポリマーブロックの分子量分布 $M_w/M_n$ が1からそれる、すなわち $M_w/M_n > 1$ になればなるほど、もはやそれ以上のブロックをカップリングできない、触媒不活性鎖末端（すなわち、いわゆる死鎖末端または停止鎖）の数の増加はますます大きくなる。

【0050】ブロックコポリマーの生成のための本発明による方法に関して、これは、重合段階Xにおいて生成されたポリマーブロックXの $M_w/M_n$ が、反応パラメーターに変化が生じるときにおおよそ価1であればあるほど、ブロックXとブロックX+1の間の化学的結合が達成された完成された生成物中のブロックポリマー鎖の割合が大きくなることを意味する。

【0051】シクロオレフィンブロックコポリマーの構造的均質性または純度に関して、これは、高純度および高い構造的均質性のシクロオレフィンブロックコポリマーを得るために、個々の重合段階のための時間は、それらが実質的には1の対応するポリマーブロックの $M_w/M_n$ に一致することをできるかぎり選ぶようにすべきであることを意味する。

【0052】また特定の分子量のポリマーブロックを誘発することを望むならば、反応時間もまた所望の分子量に適合させなければならない。

【0053】前記の反応パラメーターおよびシクロオレフィン混入の速度次第で変化する、反応条件が変えられ

る前に必要な反応時間の決定は、説明に役立つ実施態様に記載されているように簡単な試料採取による較正によって行われる。それから必要な時間を選ぶ（予め決定することができる）図表は、試験の連続からプロットすることができる。反応時間  $t$  に対するポリマーブロックの分子量分布  $M_w/M_n$  の依存を一般的に示す、図 3 はそのような図表の一例である。

【0054】非連続的方法における第 1 重合段階を除いて、非連続的および連続的方法におけるすべての重合段階に対する反応時間を決定するために較正は、反応時間を除いて、対応する重合段階の特定の反応条件が使用される別個の単一段階の実験において行わなければならない。

【0055】共重合段階の場合には、シクロオレフィン対非環式オレフィンのまたはシクロオレフィン対他のシクロオレフィンのモノマーモル比は、非環式オレフィンが使用されなければ、そのときは反応条件が変えられる時にそれに応じて変えられる。モノマー比の変化は少なくとも 10%、好ましくは 25% より多い量であるべきである。

【0056】第 1 重合段階が単独重合（例えば、ノルボルネンの重合）であるならば、少なくとも第 2 のモノマーは、変化がなされる時に反応室に入る。

【0057】重合段階、すなわちポリマーブロックの生成の間じゅう、反応室内のモノマー比率は概して一定に維持され、その結果化学的に均一なポリマーブロックが生成される。しかしながら、重合段階の間じゅうモノマー比率を絶えず変えることもでき、そのことはそのあと高分子鎖に沿う構造的な傾斜を有するポリマーブロックをもたらす、すなわち混入比率（例えば、ポリマーブロックの一部分中のノルボルネン単位の数とエチレン単位の数の間の比率）は対応するポリマーブロックに沿って絶えず変わる。2 種類以上の型のモノマーで作り上げられるポリマーブロックの場合には、この傾斜は一モノマー成分の濃度を絶えず変えることによって達成することができる。構造的な傾斜を有するブロックはまた、いくつものモノマー成分の濃度が同時に連続的に変えられるこれらの重合段階において生成することができる。その結果生成するブロックコポリマーは同じように関心をひくものであって、本発明の主題である。

【0058】本発明による方法で行われるモノマー比率の変化は、例えば、アクリル性オレフィンの圧力を変えることにより、温度にしたがって気体状オレフィンの溶解度を変えることにより、一定圧力下のアクリル性オレフィンの溶媒による希釈によりまたは液状モノマーの計量投入により達成することができる。前記のパラメーターのいくつかを同時に変えることもできる。

【0059】モノマー比率のこの型の突然のおよび連続的な変化、およびこのような本発明によるブロックコポリマーの製造は、反応が不連続的に行われるときおよび

反応が連続的に行われるときの両方とも達成することができる。

【0060】連続的および多段重合方法は特に有利である。なぜならばそれらの方法はシクロオレフィンの経済的に有利な使用を可能にするからである。その上、連続的方法において、ポリマーと一緒に残留モノマーとして得られうる環式オレフィンは、回収することができて反応混合物へリサイクルすることができる。

【0061】重合がこの方法で行われるとき、ブロックの長さは流量およびさまざまな反応容器の反応容積によって調整することができる（すなわち、これらの 2 個のパラメーターはさまざまな反応位置での滞留時間を決定する）。

【0062】この型の方法の一例を図 1 および 2 により図表的に示す。図 1 は単純な連続操作のための可能な構成を示し、必要ならばそれは追加の構成要素（反応容器など）により拡張することができる。記号は次の意味を有する：

パラメーター：圧力  $p_1$  および  $p_2$ 、 $p_1 \gg p_2$ ；流量  $v$ ；スロットリング  $d$ ；レベル調整  $1$ ；

部品：攪拌容器  $R$ ；ポンプ  $P$ ；管状反応器  $K$ ；弁  $V$

$a$  = 気体状オレフィンまたはオレフィン混合物；

$b$  = シクロオレフィンまたはシクロオレフィン溶液；シクロオレフィン混合物またはシクロオレフィン混合物の溶液；

$c$  = ポリマー溶液；

$k$  = 触媒；

$P_r$  = 生成物。

【0063】図 2 は、図 1 に図表的に示される連続的反應サイクルを 2 回通過し、鎖の出発および放出が反応室  $R_1$  で起こると想定して、本発明に係るブロックコポリマー鎖の反応する鎖末端が受け得る反応条件に対する変化像の一例を示す。

【0064】記号は次の意味を有する：

$X_1$  = 反応室  $R_1$  内のシクロオレフィン / 1-オレフィン比率

$X_2$  = 反応室  $R_2$  内のシクロオレフィン / 1-オレフィン比率

$t_1 \pm \Delta t_1$  = 反応室  $R_1$  内の滞留時間

$t_2 \pm \Delta t_2$  = 反応室  $R_2$  内の滞留時間

$\pm \Delta$  = 滞留時間分布が存在することを示し、従ってこれらの時間は統計的平均値のまわりに変化する

$t_1'$ ； $t_2'$  =  $R_1$  と  $R_2$  または  $R_2$  と  $R_1$  の間の管内の滞留時間（ $R_1$  と  $R_2$  の比較で、これらの管路内の滞留時間分布は狭く、従って指示「 $\Delta t$ 」はここでは不要にされた；普通は 1-オレフィンの混入速度はシクロオレフィンの混入速度よりも大きく、これはそのあとシクロオレフィンに有利にモノマー比率の僅かな変化をもたらす）

$f_1$ ； $f_2$  = 反応室  $R_2$  または  $R_1$  に入るモノマー比率

の、相対的な突然の変化

【0065】図1に係る装置は、連続的に、すなわち反応溶液の永続するポンプ移動またはモノマーの永続する計量投入および生成物溶液の放出により、あるいは反応器から反応器への全反応溶液のバッチ様式のポンプ移動により非連続的に運転することができる。不連続的な変動は、高分子鎖当たりのブロックの数およびブロックの長さの両方が正確に調節することができるという利点を有する。連続的な操作の場合には、ブロックの長さは正確に調節することができるが、ブロックの数はブロック

【0066】反応条件（パラメーター）の記載された変化が1回またはそれ以上行うことができ、そのことは高分子鎖内の2つまたはそれ以上の異なるブロックの配列を引き起こすことが続く。従うことが必要である唯一の条件は、新しいブロックの生成のための反応の特別の開始が、後者が、較正によって、生長するポリマーブロックの分子量分布 $M_w/M_n$ が依然 $<2$ 、好ましくは実質的には1である時に起こるように選ぶことである。この条件に従うならば、新組成を有する新ブロックが生長する高分子鎖上に常に重合することができる。これらの反応時間は、使用される触媒系、反応温度およびモノマー濃度次第で変化する。

【0067】それ以上の新ブロックが重合されなければ、重合は完了し、すなわち最後の選ばれた反応条件下に、放出または停止される。

【0068】非連続的な操作はまた、反応条件の変更および反応の停止が1反応器内で連続して行われる1反応容器内で行うこともできる。

【0069】一般に、次のことが反応パラメーターに関して適用される：純粋な解放鎖オレフィン、例えばエチレンが圧力下に注入されるときは、0.01～64バール、好ましくは2～40バール、特に好ましくは4～20バールの圧力が使用される。解放鎖オレフィンに加えて、不活性ガス、例えば窒素またはアルゴンもまた圧力下に注入されるならば、反応容器内の全圧は4～64バール、好ましくは2～40バール、特に好ましくは4～25バールである。シクロオレフィン系成分が希釈されない形にあるならば、シクロオレフィンの高速度の注入もまた高压にて達成される。

【0070】メタロセン化合物は、遷移金属に関して反応器の容積 $\text{dm}^3$ 当り $10^{-1} \sim 10^{-8}$ 、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ モルの遷移金属の濃度で使用される。アルミニウムは、アルミニウム含量に関して、反応器の容積 $\text{dm}$

$3$ 当り $10^{-5} \sim 10^{-1}$ 、好ましくは $10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ の濃度で使用される。然しながら、原則的に、より高い濃度もまた可能である。言及された他の助触媒は、メタロセンに関して好ましくはおおよそ当量で使用される。

【0071】前記の、架橋されたメタロセンとは別に、同一のまたは類似の非架橋リガンドを有するメタロセンも、原則的に、使用することができる。これらのメタロセンの場合には、選ばれる反応時間は、匹敵する反応条件下に、架橋されたメタロセンに対するよりもはっきり短くなければならない。

【0072】コポリマーを製造するとき、多環式オレフィン対（好ましく）使用される開放鎖オレフィンのモル比は、広い範囲内に变化させることができる。シクロオレフィン対開放鎖オレフィンのモル比は、好ましくは50:1～1:50、特に20:1～1:20に調節される。

【0073】本発明に係るシクロオレフィンブロックコポリマーは、他のシクロオレフィンコポリマーとの混合物で好都合な機械的性質の組合せをもたらす。

【0074】

【実施例】次の実施例は、更に詳細に本発明を説明することを意図する。

【0075】実施例1

攪拌機を備え付けられた清浄で乾燥した容量 $1.5 \text{ dm}^3$ の重合反応器を窒素、次いでエチレンでフラッシュし、トルエン中のノルボルネンの85容積%濃度の溶液567 mlで満たした。

【0076】反応器を次いで温度 $20^\circ\text{C}$ に維持し、攪拌し、2バールのエチレン（過剰圧力）を加圧下に注入した。トルエン中のメチルアルミノキサン溶液20 cm

$3$ （MAO溶液）（凝固点降下測定によるモル質量1300 g/モルを有するメチルアルミノキサン10.1重量%）を次いで反応器中に計量供給し、混合物 $20^\circ\text{C}$ で15分間攪拌し、エチレン圧を追加のエチレンの計量供給により2バールに維持した。平行して、60 mgのラセミージメチルシリルビス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリドをトルエン中のメチルアルミノキサンの溶液中に溶解し（濃度および品質については上文参照）、15分間放置して予備活性化させた。錯体の溶液を次いで反応器中へ計量供給した。重合を次いで $20^\circ\text{C}$ で行い、攪拌して（750 rpm）、エチレン圧を追加のエチレンを計量供給して2バールに維持した。

【0077】30分後、反応溶液50 mlをロック(lock)を経由して取出した。この試料採取の直後、エチレン圧を10秒の経過にて7バールまで増大させ、この圧力を追加のエチレンの計量供給により5分間維持した。重合を次いで鎖錠を経て水10 mlを添加して停止させた。続くガス抜き後、反応溶液を容器中へ排出し、次いでアセトン $2 \text{ dm}^3$ を滴下様式で添加し、その結果生じる混合物を10分間攪拌し、懸濁させたポリマー固形物を濾別し

た。

【0078】ガラス転移温度140℃、粘度数95ml/gおよび分子量分布 $M_w/M_n$  1.5を有するポリマー20gを得た。

【0079】取出し後、50mlの試料を、攪拌しながら、水0.5mlで処理し、次いで最終生成物の反応溶液の処理と類似の処理をした。ガラス転移温度165℃、粘度数150ml/gおよび分子量分布 $M_w/M_n$  1.3を

有するポリマー4.5gを試料50mlから単離した。

【0080】実施例2～4

手順は実施例1に類似しているが、それからの偏差において、表1中の条件が選ばれた。その結果生じるポリマーの性質を表2に要約する。

【0081】

【表1】

実施例 番号	Nb溶液濃度 (容積%)	重合段階1		重合段階2		メタロセン の量 (mg)
		時間 (分)	エチレン圧 (バール)	時間 (分)	エチレン圧 (バール)	
2	24.4	30	1	15	7	60.3
3	24.4	30	1	10	7	92.2
4	48.8	30	2	2	8	89.9

Nb = ノルボルネン

【0082】

実施例 番号	試 料			最終生成物		
	Vn (ml/g)	Tg (℃)	$M_w/M_n$	Vn (ml/g)	Tg (℃)	$M_w/M_n$
2	22	167	1.2	108	98	1.2
3	27.5	165	1.2	192	81	1.6
4	73	173	1.2	107	134	1.3

【0083】実施例5

速度論的試験を実施例1と相似的行った。トルエン中のノルボルネンの濃度85容積%の溶液860cm<sup>3</sup>を重合に使用した。反応速度は24℃でエチレン過剰圧を6バールに一定に維持した。トルエン中のMAO溶液（濃度10.1重量%）60cm<sup>3</sup>を添加して混合物を15分間攪拌した。ラセミージメチルシリルビス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリド21mgをMAO溶液20cm<sup>3</sup>に添加し、予備活性化後混合物を圧力下に反応器中へ注入した。

【0084】試料（50cm<sup>3</sup>）を表3に示される反応時

【表2】

間にてロックを経由して採取した。重合をイソプロパノール4cm<sup>3</sup>を添加してただちに停止した。生成物をアセトンおよび希釈塩酸を使用して数回洗浄した（実施例1参照）。

【0085】その結果得られたポリマー生成物をゲル濾過クロマトグラフィによって測定した。数平均分子量（ $M_n$ ）および重量平均分子量（ $M_w$ ）並びに不均質度（ $M_w/M_n$ ）を表3に示す。全試料の分布曲線を図4に示す。

【0086】

【表3】

試料 番号	反応時間 /分	$M_n$ $\times 10^{-3} \text{ g/モル}$	$M_w$ $\times 10^{-3} \text{ g/モル}$	$M_w/M_n$
1	10	21.8	24.4	1.10
2	20	37.3	42.8	1.15
3	30	51.0	62.0	1.22
4	45	73.0	92.0	1.25
5	60	83.0	121.0	1.46
6	90	110.0	167.0	1.52
7	120	125.0	217.0	1.74
8	150	153.0	261.0	1.71

【0087】図4は、実施例の試料番号1～8のゲル濾過クロマトグラフィにより得た分子量分布函数を示し、左から右へ分子量が増大し、反応時間が増加している。反応時間および平均分子量 ( $M_n$ 、 $M_w$ ) を表3に示す。

【0088】図4の分布函数の面積は収率により加重値を与えられる。

【0089】GPC (ゲル透過クロマトグラフィ) 測定は次のように行った。タイプ150-C ALC/GPC Millipore Waters Chrom. クロマトグラフおよびタイプA T-80M/Sの4本のShodex columnからなるカラムセットを使用した。溶媒はo-クロロベンゼンであった。

【0090】それ以上の測定パラメーターは：

温度：135℃

移動率：0.5ml/分

試料の量：試料溶液0.4ml

試料溶液の濃度：0.1g/dl

較正：ポリエチレン標準による

【0091】手順は実施例1に類似しているが、それからの偏差において、次の条件が選ばれた：

シクロオレフィン＝テトラシクロデカン

シクロオレフィン溶液の濃度＝127g/リットル

シクロオレフィン溶液の量＝860ml

MAO溶液の量＝100ml

メタロセン＝ラセミージメチルシリルビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド

メタロセンの量＝62mg

追加の計量投入により維持されたエチレン圧＝3バール

試料採取時間＝20分後

シクロオレフィン濃度を鎖錠によって純粋なシクロオレフィンを添加して変化させた。

添加操作の継続時間＝2秒

計量投入されたシクロオレフィンの量＝170g

添加後のエチレン圧＝3バール

計量投入後の重合の継続時間＝30分

【0092】その結果得られたポリマーは下記により特色づけられる。

生成した最終生成物の量＝17.5g

試料からのポリマーの量＝390mg

最終生成物のガラス転移温度＝125℃

試料からのポリマーのガラス転移温度＝110℃

最終生成物の分子量 $M_n$ ＝72,000g/モル

試料からのポリマーの分子量 $M_n$ ＝52,000g/モル

最終生成物の粘度数＝105ml/g

試料からのポリマーの粘度数＝66ml/g

最終生成物の分子量分布 $M_w/M_n$ ＝1.9

試料からのポリマーの分子量分布 $M_w/M_n$ ＝1.4

【0093】比較例1 (実施例6に関する比較例)

手順は実施例6におけるのと同様であるが、それからの偏差において、純粋なシクロオレフィンの添加はメタロセンの添加の前、従って重合の開始の前にすでに行われた。重合を3時間後に停止した。その結果生じた最終生成物は次の特性によって識別される：

ガラス転移温度＝151℃

粘度数＝84ml/g

【0094】実施例7

重合実験を図1の装置に対応する装置で行った。その装置は次の特徴により特色づけられていた：

R1は容積80リットルを有する

R2は静的混合構成要素が固定されている管から成る

R2は容積200mlを有する

Kは容積15リットルを有する冷却管である

Pはギアポンプである

【0095】重合は次の概念に従って行った：トルエン中のシクロオレフィンの溶液をR1中へ最初に導入した；ポンプ移動を一定流量による較正に従うポンプを使用して行った；気体状オレフィンを静的混合機の上流の中間にて循環流中へ過剰圧にて導入した；反応器R1において圧力をガスの管理されたガス抜きによって一定に維持した。

【0096】次の重合条件を維持した：

シクロオレフィン：ノルボルネン

気体状オレフィン：エチレン

メタロセン：ジフェニルメチレンー（9-フルオレニル）シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド

最初に導入されるノルボルネン（液体）の量＝10リットル

最初に導入されるトルエンの量＝30リットル

最初に導入されるMAO溶液（実施例1によるMAO溶液）の量＝1000ml

メタロセン（実施例1による触媒生成）の量＝200mg

エチレンライン上の重合の間のエチレン過剰圧＝11バール

静的混合構成要素の下流の中間にあつてのR2内の圧力＝10.5バール

重合の間のR1内の圧力＝2.5バール

重合の間の循環流＝1500リットル/h

重合温度＝R1内＝40℃

R2内＝43℃

【0097】ロックを経て触媒の添加による重合の開始後、試料を図1中Prにより明示された装置内の位置にて規則正しく採取した。重合を50分後停止した。試料および最終生成物の生成を実施例1に類似して行った。

【0098】次の特性を試料および最終生成物について測定した：10分後の900mlの試料：

ポリマーの量＝0.5g

ガラス転移温度＝140℃

粘度数＝62ml/g

20分後の600mlの試料：

ポリマーの量＝1.4g

ガラス転移温度＝137℃

粘度数＝109ml/g

50分後の最終生成物：

ポリマーの量＝重合溶液1リットル中に15g

ガラス転移温度＝134℃

粘度数＝160ml/g

【0099】実施例8

ポリマーブレンドを各成分の濃度5%トルエン溶液を混合し、次いでアセトン中で沈殿させて沈殿した粉体を乾燥することによって製造した。次の組成物を選んだ：

ブレンドI＝成分A3部＋成分3部＋成分C1部

ブレンドII＝成分A3部＋成分B3部

成分Aは1段で重合された、ガラス転移温度102℃および粘度数52ml/gを有するノルボルネンーエチレンコポリマーである。重合に使用した触媒はジフェニルメチレンー（9-フルオレニル）シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドであった。

【0100】成分Bは1段で重合された、ガラス転移温度178℃および粘度数48ml/gを有するノルボルネンーエチレンコポリマーである。重合に使用した触媒は

ジフェニルメチレンー（9-フルオレニル）シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドであった。

【0101】成分Cは、実施例1による方法によって製造されたが、それからの偏差において、次の条件が選ばれたブロックコポリマーである：

ノルボルネン溶液の量＝860ml

MAO溶液の量＝60ml

メタロセン＝ジメチルメチレンー（9-フルオレニル）シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド

10 メタロセンの量＝20mg

追加の計量投入により維持されるエチレン圧＝6バール  
試料採取時間＝25分後

エチレン圧が変えられた時間＝20秒

エチレンの追加の計量投入により維持される第2のエチレン圧＝12バール

第2のエチレン圧での重合の継続時間＝2.5分

【0102】その結果生じるポリマーは下記により識別される：

その結果生じる最終生成物の量＝13.5g

20 試料からのポリマーの量＝370mg

最終生成物のガラス転移温度＝126℃

試料からのポリマーのガラス転移温度＝143℃

最終生成物の分子量 $M_n$ ＝155,000g/モル

試料からのポリマーの分子量 $M_n$ ＝90,000g/モル

最終生成物の粘度数＝176ml/g

試料からのポリマーの粘度数＝114ml/g

最終生成物の分子量分布 $M_w/M_n$ ＝1.8

試料からのポリマーの分子量分布 $M_w/M_n$ ＝1.3

【0103】80℃の炉内で18時間乾燥後、240℃、圧縮圧100バール、圧縮時間15分にて両方のブレンドからプレスシートを作製した。そのシートは直径60mmおよび厚さ1mmを有する。ガラス転移温度を測定するために使用された試料は、これらのシートから獲得した。

【0104】次のガラス転移温度が測定された：

ブレンドI：第一ガラス転移温度＝121℃

第二ガラス転移温度＝163℃

ブレンドII：第一ガラス転移温度＝105℃

第二ガラス転移温度＝165℃

40 ガラス転移温度として、両ブレンドは2相であることを確認する。ブレンドIIの場合における第一ガラス転移温度と比較されたブレンドIの場合における第一ガラス転移温度の増大は、ブロックコポリマーの添加の結果として、ブロックコポリマーは第二ガラス転移温度により特徴づけられる相に明らかに近づく、すなわち2相がさらに融和しうようになることを明らかに示す。

【0105】実施例9

手順は実施例8に類似し、成分をラセミージメチルシリルービス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを使用して重合した。実施例8から偏差することは、次の

特性を適用することである：

成分A：ガラス転移温度＝75℃

粘度数＝97ml/g

成分B：ガラス転移温度＝165℃

粘度数＝58ml/g

成分Cは実施例2によって生成されたブロックコポリマーである。

【0106】ブレンドIはガラス転移温度108℃を有する。

【0107】ブレンドII：第一ガラス転移温度＝88℃  
第二ガラス転移温度＝142℃

【0108】実施例10

手順は実施例8と同様にして、成分をラセージメチルシリルビス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを使用して重合した。実施例8から偏差することは、次の特性を適用することである：

ブレンドI：成分A 5部＋成分B 12部＋成分C 3部

ブレンドII：成分A 5部＋成分B 12部

成分A：ガラス転移温度＝15℃

粘度数＝145ml/g

成分B：ガラス転移温度＝179℃

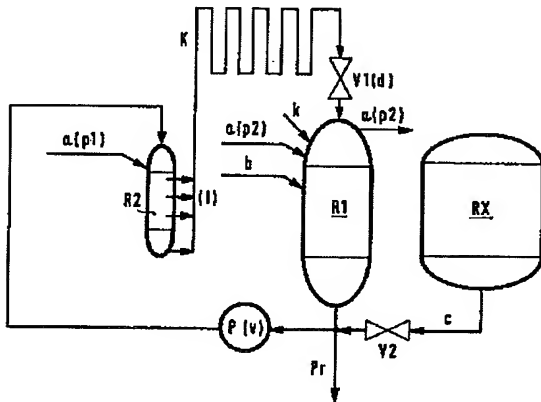
粘度数＝112ml/g

成分Cは実施例2によって生成されたブロックコポリマーであるが、それからの偏差において、次のデータを適用する：

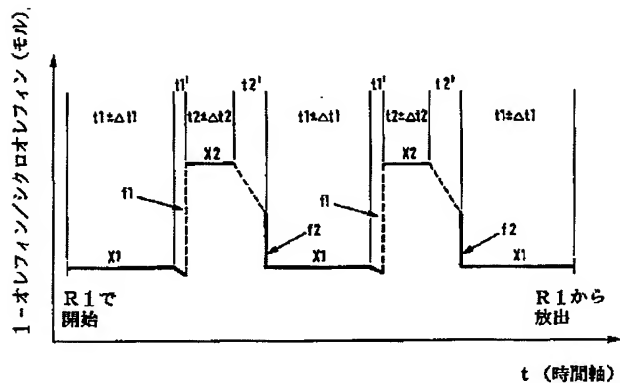
第2重合段階の時間＝3分

第2重合段階でのエチレン圧＝14バール

【図1】



【図2】



最終生成物の  $V_n = 180 \text{ ml/g}$

最終生成物はガラス転移温度を2個有する：

第一ガラス転移温度＝48℃

第二ガラス転移温度＝148℃

最終生成物の  $M_w/M_n = 1.9$

ブレンドI：第一ガラス転移温度＝30℃

第二ガラス転移温度＝156℃

ブレンドII：第一ガラス転移温度＝18℃

第二ガラス転移温度＝173℃

【0109】ブレンドIからのプレストプレートが半透明の外観を有していたのに、ブレンドIIからのプレストシートは乳白色であった。

【0110】機械的試験のためのダンベル試験片は、生成されたブレンドの別の部分から作製した。

【0111】ノッチ付き衝撃強度の測定は、ISO 180/Aに従う対応するダンベル試験片について行い、試験温度60℃で次の値を得た：

ブレンドI：6.3kJ/m<sup>2</sup>

ブレンドII：4.2kJ/m<sup>2</sup>

20 【図面の簡単な説明】

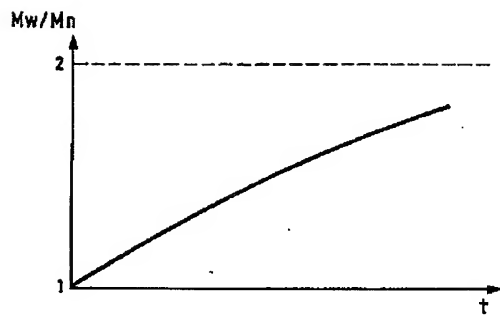
【図1】シクロオレフィンブロックコポリマーの連続重合装置の略立面図。

【図2】反応条件の変化像の一例を示す線図。

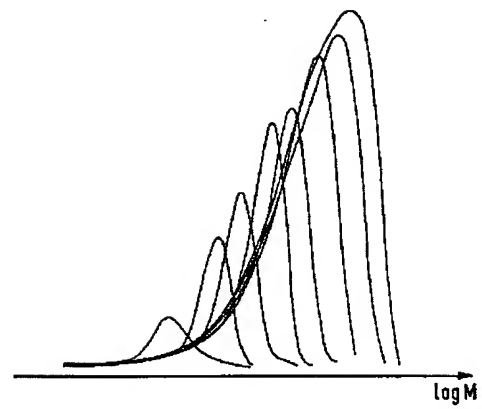
【図3】ポリマーブロックの分子量分布  $M_w/M_n$  の反応時間依存性を示すグラフ。

【図4】全コポリマーの分子量分布函数曲線を示すグラフ。

【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 ユルゲン・ロールマン  
 ドイツ連邦共和国デー6233ケルクハイム  
 ノタウヌス、ハインプファート 5





US005646220A

# United States Patent [19]

Brekner et al.

[11] Patent Number: 5,646,220  
[45] Date of Patent: \*Jul. 8, 1997

[54] CYCLOOLEFIN BLOCK COPOLYMERS AND A PROCESS FOR THEIR PREPARATION

[75] Inventors: Michael-Joachim Brekner, Frankfurt am Main; Frank Osan; Jürgen Rohrmann, both of Kelkheim, all of Germany

[73] Assignee: Hoechst Aktiengesellschaft, Germany

[\*] Notice: The term of this patent shall not extend beyond the expiration date of Pat. No. 5,331,057.

[21] Appl. No.: 457,357

[22] Filed: Jun. 1, 1995

## Related U.S. Application Data

[60] Continuation of Ser. No. 240,823, May 10, 1994, which is a division of Ser. No. 19,094, Feb. 18, 1993, Pat. No. 5,331,057.

## [30] Foreign Application Priority Data

Feb. 22, 1992 [DE] Germany ..... 42 05 416.8

[51] Int. Cl.<sup>6</sup> ..... C08F 4/52; C08F 4/602; C08F 32/00; C08F 297/08

[52] U.S. Cl. .... 526/160; 525/289; 525/297; 526/127; 526/133; 526/169; 526/169.2

[58] Field of Search ..... 525/289, 297; 526/160, 169, 169.2, 127, 133

## [56] References Cited

### U.S. PATENT DOCUMENTS

3,932,369 1/1976 Sartori et al. .

4,551,501	11/1985	Shiga et al. .	
5,087,677	2/1992	Brekner et al. ....	526/160
5,173,540	12/1992	Saito et al. .	
5,204,429	4/1993	Kaminsky et al. ....	526/308
5,369,196	11/1994	Matsumoto .....	526/127
5,428,098	6/1995	Brekner .....	524/494
5,444,134	8/1995	Matsumoto .....	526/159

### FOREIGN PATENT DOCUMENTS

622 337	7/1990	Australia .
0 433 986	6/1991	European Pat. Off. .
0 447 035	9/1991	European Pat. Off. .
3 835 044	4/1990	Germany .
91/12285	8/1991	WIPO .

### OTHER PUBLICATIONS

*Origin and Early Development of Rubber-Toughened Plastics*, Raymond B. Seymour, Depart. of Polymer Science, U. of Southern Mississippi, Hattiesburg, MD 39406-0076, pp. 1-64, 1989.

*Primary Examiner*—Vasu S. Jagannathan  
*Attorney, Agent, or Firm*—Connolly & Hutz

## [57] ABSTRACT

Cycloolefin block copolymers, which in particular are suitable as phase promoters, are preferably obtained by copolymerization of polycyclic olefins, such as norbornene, with acyclic olefins, such as ethylene, by, at a molecular weight distribution  $M_w/M_n$  of the polymer block forming of less than 2, changing the reaction conditions one or more times in such a way that the monomer/comonomer ratio changes by at least 10% or a further polymerizable monomer is metered into the monomer or the monomers.

1 Claim, 3 Drawing Sheets